

PAT-NO: JP408034683A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08034683 A

TITLE: SCRUBBED OR KNOCKED-ON CONCRETE
PRODUCT

PUBN-DATE: February 6, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOSHIMOTO, YOSHIO
HIRAIZUMI, KEIKO
KIMOTO, TAKAYUKI
YAMATO, KOICHIRO
NAKAJIMA, YOSHINORI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

UBE IND LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP06174278

APPL-DATE: July 26, 1994

INT-CL (IPC): C04B041/65, C04B041/72

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a concrete product resistant to wear, without the film being released, swollen or discolored, excellent in long-period weatherability and stability and capable of preventing weathering and efflorescence.

CONSTITUTION: The surface of a concrete product is scrubbed or knocked on, then an aq. metal sulfate soln. is applied to form a colored film consisting

essentially of the metal sulfate or its reaction product on the cement part,
and a scrubbed or knocked-on concrete product is obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08034683 A**(43) Date of publication of application: **06 . 02 . 96**

(51) Int. Cl.

C04B 41/65
C04B 41/72(21) Application number: **06174278**(22) Date of filing: **26 . 07 . 94**(71) Applicant: **UBE IND LTD**(72) Inventor:
YOSHIMOTO YOSHIO
HIRAIZUMI KEIKO
KIMOTO TAKAYUKI
YAMATO KOICHIRO
NAKAJIMA YOSHINORI(54) **SCRUBBED OR KNOCKED-ON CONCRETE PRODUCT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a concrete product resistant to wear, without the film being released, swollen or discolored, excellent in long-period weatherability and stability and capable of preventing weathering and efflorescence.

CONSTITUTION: The surface of a concrete product is scrubbed or knocked on, then an aq. metal sulfate soln. is applied to form a colored film consisting essentially of the metal sulfate or its reaction product on the cement part, and a scrubbed or knocked-on concrete product is obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-34683

(43)公開日 平成8年(1996)2月6日

| | | | | |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 4 B 41/65 41/72 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-174278

(22)出願日 平成6年(1994)7月26日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 吉本 良夫

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
興産株式会社宇部本社内

(72)発明者 平泉 恵子

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
興産株式会社宇部本社内

(72)発明者 城元 孝之

山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
興産株式会社宇部本社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 洗い出し又は叩き出しコンクリート製品

(57)【要約】

【目的】本発明は、磨耗に強く、着色皮膜が剥離、膨潤、変色したりせず、長期の耐候性、安定性に優れており、風化や白華現象も防止できる着色洗い出し又は叩き出しコンクリート製品を提供する。

【構成】コンクリート製品の表面を洗い出し又は叩き出し処理した後、金属硫酸塩水溶液を塗布し、セメント部分に金属硫酸塩及び又はその反応生成物を主成分とする着色皮膜を形成させてなる洗い出し又は叩き出しコンクリート製品に関する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】コンクリート製品の表面を洗い出し又は叩き出し処理した後、金属硫酸塩水溶液を塗布し、セメント部分に金属硫酸塩及び又はその反応生成物を主成分とする着色皮膜を形成させてなる洗い出し又は叩き出しコンクリート製品。

【請求項2】金属硫酸塩を塗布した後、蒸気養生することを特徴とする請求項1に記載の洗い出し又は叩き出しコンクリート製品。

【請求項3】金属硫酸塩を塗布する前又は後に表面をアルカリ水溶液又は酸化剤の水溶液で処理した後、蒸気養生することを特徴とする請求項1に記載の洗い出し又は叩き出しコンクリート製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属硫酸塩を使用した着色洗い出し又は叩き出しコンクリート製品に関する。

【0002】

【従来の技術】内外壁や床等に利用されている洗い出しコンクリート製品は、砕石入りのモルタルでコンクリート製品を作った後に半硬化の表面のモルタルを洗い流し、砕石を浮きださせた製品であり、叩き出しコンクリート製品は石材細工のピシャン叩きと同様の操作によって比較的柔らかい部分を削り取ることで得られる製品である。これら製品は表面の凹凸が美しく、磨耗にも強い。ため、近年は建築物の景観、美観への関心の高まりから、建築物の内外壁や床等に多量に使用されており、さらに美しいコンクリート製品が強く望まれるようになってきている。

【0003】従来洗い出し又は叩き出しコンクリート製品は、前記の方法で製造されているが、長期間経過するとコンクリート製品に特有の白華現象が認められる場合が多く、また白華現象を防止できるような着色洗い出し又は叩き出しコンクリート製品についての提案はされていない。

【0004】また従来コンクリート製品を着色する方法としては、①製品の製造時に顔料をセメント等の原料と混合して製造する方法、②製品の表面に所定の色の塗料や顔料のエマルジョンを刷毛塗りしたり吹きつけたりして塗布する方法等が知られている。しかし、①の原料と混合する方法は多量の顔料を必要とするだけでなく高価な白色セメントを使用しなければ着色効果がでず、自然な色合いをだすのが難しい等の難点がある。また②の塗料を塗布する方法による場合は、塗膜の剥離、膨潤、変色等が生じ易い、耐候性が劣る等の他に、多量の有機溶剤が使用されるためその取扱や安全衛生上にも問題があり、さらには自然な色合いをだすのが難しい。

【0005】また前記①、②の方法とは別に、特開昭48-68620号公報には、③セメント製品の表面に硫酸マンガン、硫酸鉄等の金属硫酸塩の水溶液を塗布して

2

発色、着色する方法についての提案があるが、洗い出し又は叩き出しコンクリート製品については何も記載及び示唆されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、前述した点に鑑み、磨耗に強く、着色皮膜が剥離、膨潤、変色等したりせず長期の耐候性、安定性に優れた着色洗い出し又は叩き出しコンクリート製品を容易に得ることを目的として鋭意研究を重ねた。その結果、コンクリート製品の表面を洗い出し又は叩き出し処理した後、金属硫酸塩水溶液を塗布し、また塗布した後蒸気養生してセメント部分に金属硫酸塩及び又はその反応生成物を主成分とする着色皮膜を形成させると、またコンクリート製品の表面に金属硫酸塩水溶液を塗布前又は後に表面をアルカリ水溶液又は酸化剤の水溶液で処理した後蒸気養生すると、発色が促進され、早期に強固な着色皮膜（層）の生成を促して安定した色調の着色皮膜（層）を形成させることができ、白華現象も防止できる着色洗い出し又は叩き出しコンクリート製品が得られること、製造後長期間経過したコンクリート製品でも良好な着色をすることができること等を知見し、本発明に到った。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、コンクリート製品の表面を洗い出し又は叩き出し処理した後、金属硫酸塩水溶液を塗布し、セメント部分に金属硫酸塩及び又はその反応生成物を主成分とする着色皮膜を形成させてなる洗い出し又は叩き出しコンクリート製品に関する。また本発明は、コンクリート製品の表面を洗い出し又は叩き出し処理した後、金属硫酸塩水溶液を塗布し、蒸気養生してセメント部分に金属硫酸塩及び又はその反応生成物を主成分とする着色皮膜を形成させてなる洗い出し又は叩き出しコンクリート製品に関する。さらに本発明は、コンクリート製品の表面を洗い出し又は叩き出し処理した後、金属硫酸塩水溶液を塗布する前又は後に表面をアルカリ水溶液又は酸化剤の水溶液で処理した後、蒸気養生し、洗い出し又は叩き出し処理したセメント部分に金属硫酸塩及び又はその反応生成物を主成分とする着色皮膜を形成させてなる洗い出し又は叩き出しコンクリート製品に関する。

【0008】本発明において、発色が促進し、早期に強固な着色皮膜（層）の生成する着色機構の詳細は十分には明らかではないが、コンクリート製品中のセメントの水和反応によって生じた遊離Ca(OH)₂が、金属硫酸塩と反応して金属水酸化物の微小結晶を生成して発色し、同時に生成する硫酸カルシウムや他の反応生成物と共にコンクリート製品の表面層部のコンクリートの微小な隙隙に入り込み表面層を緻密化して表面に微小結晶の水酸化物の塩特有の色の皮膜層を形成して着色していると推察している。また微小結晶の水酸化物は、水酸基が空気や水中の酸素と結合ないし置換してその一部は酸化

物の微小結晶となって表面層に混在していると推察している。

【0009】本発明において、コンクリート製品の洗い出し処理は、一般には砕石入りのモルタルでコンクリート製品を作った後に半硬化の表面のモルタルを洗い流し、砕石を浮きださせる方法で行い、また叩き出し処理は石材細工のビシャン叩きと同様の操作によって半硬化又は硬化した表面の比較的柔らかい部分を削り取る方法で行われる。

【0010】本発明において着色皮膜の形成に使用される金属硫酸塩としては、水可溶性の金属硫酸塩、好ましくは周期律表の1B族、6B族、7B族及び8族よりなる群から選択された水可溶性の金属硫酸塩が使用される。金属硫酸塩の具体例としては、硫酸銅、硫酸クロム、硫酸マンガン、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル等の水可溶性の金属硫酸塩を挙げることができる。金属硫酸塩は水溶液として、1種使用しても複数種併用して使用してもよい。

【0011】金属硫酸塩水溶液は、洗い出し又は叩き出し処理した後にコンクリート製品の表面に塗布する。塗布すると発色してコンクリート製品の表面に着色皮膜が生成する。塗布の方法は特に制限されないが、普通には例えば刷毛塗り、吹きつけ等の方法が採用される。塗布の操作は、1回でも複数回繰り返し行ってもよい。また部分的に金属硫酸塩の種類を変えて塗布してもよい。これらの操作によって種々の着色模様をつけることができる。

【0012】金属硫酸塩水溶液の濃度は、洗い出し又は叩き出し処理したコンクリート製品への金属硫酸塩の塗布量によっても異なるが、2重量%（無水物基準）以上から飽和濃度以下の範囲、好ましくは5～30重量%の範囲から色調を考慮して適宜選択使用される。一般に濃度が低いほど色調が淡く高くなるにつれて色調が濃くなるが、濃度が2重量%未満ではほとんど着色しない。また塗布量は、コンクリート製品の表面状態、金属硫酸塩の種類、金属硫酸塩水溶液の濃度等によっても異なるが、金属硫酸塩水溶液として製品表面積1m²当たり1～150g、好ましくは20～100gが好適である。塗布量が少なすぎると着色が十分でなく、また過度に多くしても特に色調に大きな変化はない。また本発明において、洗い出し又は叩き出しコンクリート製品の白華現象をも抑制できるのは、製品中のアルカリ分が内部から表面に溶出するのを緻密化された表面層及び着色皮膜によって遮られるためと推察している。

【0013】本発明において、金属硫酸塩水溶液を塗布した後、蒸気養生すると発色が促進される。蒸気養生は、金属硫酸塩水溶液を塗布した後であればいつでもよいが、コンクリートの表面が湿潤状態にあることが発色効果の面で好ましい。また蒸気養生の温度は、40～90℃、好ましくは60～80℃が好適であり、相対

湿度は60～98%の範囲が早期に安定した色調の着色皮膜を形成させるうえで好適である。蒸気養生の時間は、温度、養生雰囲気等によっても異なるが、普通には30分～24時間、好ましくは40分～4時間である。

【0014】また本発明において、金属硫酸塩水溶液を塗布する前又は後に、洗い出し又は叩き出し処理したコンクリート製品の表面をアルカリ水溶液又は酸化剤の水溶液で処理し、蒸気養生すると、さらに発色が促進され、表面が中性化していたり乾燥しすぎても発色効果をより高めることができ、色調の安定した強固な着色皮膜をより早期に生成させることができる。またアルカリ水溶液又は酸化剤の水溶液での処理は、金属硫酸塩水溶液を塗布する前又は後のいずれでもよいが、塗布する前の方が金属硫酸塩水溶液のコンクリートへの吸い込みもすくなくなり金属硫酸塩水溶液の塗布する量が少なくてもすむので好適である。

【0015】アルカリ水溶液としては、PHが8以上、好ましくはPH10以上のアルカリ水溶液が使用される。PHが低すぎるとアルカリ処理による発色促進効果がほとんどないので、高いPHのアルカリ水溶液を使用するのが好適である。処理方法としては、洗い出し又は叩き出し処理したコンクリート製品の表面に塗布する方法が採用され、普通には例えば刷毛塗り、吹きつけ等の方法が採用される。塗布の操作は、1回でも複数回繰り返し行ってもよい。

【0016】アルカリ水溶液の塗布量は、洗い出し又は叩き出し処理したコンクリート製品の表面状態、アルカリ水溶液のPH、粘度、乾燥速度等によっても異なるが、処理する製品表面積1m²当たり20～2000g、好ましくは50～500gが好適である。塗布量が少なすぎるとアルカリ処理による効果が期待できず、また過度に多すぎると金属硫酸塩成分がコンクリートの内部に浸透できなくなるので好ましくない。

【0017】アルカリ水溶液の調製に使用されるアルカリ物質としては、水可溶性で水溶液のPHが8以上、好ましくは10以上になるものであればよい。アルカリ物質の具体例としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、（重）炭酸ナトリウム、（重）炭酸カリウム等のアルカリ金属の（重）炭酸塩、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム等のアルカリ金属の珪酸塩、水ガラス、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の酸化物等を挙げることができる。またこれらは混合物であってもよい。またセメントコンクリート工場から排出されるスラッジやスラッジ水も使用できる。アルカリ物質のなかでも、酸化カルシウム、水酸化カルシウム等はコンクリート製品の成分の1つでもあるので特に好適に使用される。

【0018】また酸化剤の水溶液としては、固体又は液

体状の酸化剤を水に溶解させた強酸化性の水溶液が好適に使用される。酸化力の弱いものは活性化剤によるさらなる効果は期待できない。酸化剤の水溶液による処理は、セメントコンクリート製品の表面に塗布することによって行われる。普通には例えば刷毛塗り、吹きつけ等の方法で行われる。塗布の操作は、1回でも複数回繰り返し行ってもよい。

【0019】酸化剤の水溶液の塗布量は、洗い出し又は叩き出し処理したセメントコンクリート製品の表面状態、酸化剤の種類や濃度等によっても異なるが、処理する製品表面積1m²当たり20~2000g、好ましくは50~500gが好適である。また濃度は0.5~30重量%のものが好適に使用される。塗布量が少なすぎるとその効果が期待できず、また過度に多すぎると金属硫酸塩成分がコンクリートの内部に浸透できなくなるので好ましくない。

【0020】酸化剤の代表例としては、例えば過酸化水素、亜硝酸ナトリウム、過酸化カルシウム、さらし粉や亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、塩素酸ナトリウムの如き塩素酸塩類を挙げることができる。

【0021】

【発明の効果】本発明の着色された洗い出し又は叩き出しコンクリート製品は、磨耗に強く、着色皮膜が剥離、膨潤、変色等したりせず長期の耐候性、安定性に優れており、風化や白華現象も防止できる。また、本発明の着色された洗い出し又は叩き出しコンクリート製品は、その表面がセメント部分の着色皮膜層に天然石（碎石）が浮き立って調和した綺麗な色調模様を有しているのて、建築物の内外壁や床材として極めて好適である。

【0022】

【実施例】各例において、白華試験方法は、低温室内で温度7℃、相対湿度50%、風速0.1~0.2m/秒に条件設定し、着色パネルの厚さの約1/2のイオン交換水に浸漬するようにセッティングして2週間放置し、白華の発生の有無を確認する方法で行った。発色効果の評価は、着色処理し、一昼夜放置した後の着色パネルの発色の程度を目視により観察する方法で行った。良好を○、極めて良好を◎とした。褪色性および外観検査は、着色パネルを使用し、カーボンアークサンシャインウェザーメーター〔ガス試験機（株）製〕で1500時間処理し、褪色性（変色）、表面状態などの外観を観察する方法で行った。

【0023】実施例1

寸法が20×20×4cmの型枠を使用し、予め型枠面に遅延剤を塗布した後、十分に乾燥させ、表1に示す配合の化粧モルタルを打設した。その後、蒸気養生を行った。その際の養生条件は20℃で0.5時間前置き後、60℃まで2時間で昇温、同温度でさらに2.5時間保持した。相対湿度は80%とした。次いで脱型し、高圧水で洗い出しを行い、室内に一昼夜放置し、洗い出しパ

ネルを製作した。製作した洗い出しパネルに濃度が20重量%の硫酸鉄水溶液を1m²当たり100g吹き付けて着色処理を行い、室内に一昼夜放置し洗い出し着色パネルを製作した。得られた着色パネルを用いて、発色効果、白華の発生の有無、褪色（変色）の有無および外観観察の試験を行い評価した。その結果を表2に示す。

【0024】実施例2

実施例1の硫酸鉄水溶液に代えて、硫酸クロム水溶液を使用したほかは、実施例1と同様にして洗い出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表2に示す。

【0025】実施例3

実施例1の硫酸鉄水溶液に代えて、硫酸マンガン水溶液を使用したほかは、実施例1と同様にして洗い出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表2に示す。

【0026】実施例4

実施例1の硫酸鉄水溶液を吹き付けた後、温度60℃、相対湿度80%の条件で4時間蒸気養生を行ったほかは、実施例1と同様にして洗い出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表2に示す。

20 【0027】実施例5

実施例1と同様に製作した洗い出しパネルに、セメントスラッジ水を1m²当たり100g吹き付けてアルカリ処理を行い、次いで濃度が20重量%の硫酸鉄水溶液を1m²当たり100g吹き付けて着色処理し、その後、温度60℃、相対湿度80%の条件下で4時間蒸気養生を行ったほかは、実施例1と同様にして洗い出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表2に示す。

【0028】実施例6

30 セメントスラッジ水の代わりに、濃度3%の過酸化水素水を使用した以外は、実施例5と同様にして洗い出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表2に示す。

【0029】比較例1

実施例1の硫酸鉄水溶液の代わりに、ウレタン樹脂塗料を使用したほかは、実施例1と同様にして洗い出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表2に示す。

【0030】実施例7

40 実施例1と同様にして化粧モルタルを打設し、蒸気養生して脱型した後、鏈具（のみやびしゃんなど）を使用し、叩き出しパネルを製作した。次いで製作した叩き出しパネルに、濃度が20重量%の硫酸鉄水溶液を1m²当たり100g吹き付けて着色処理を行い、室内に一昼夜放置し叩き出し着色パネルを製作した。得られた叩き出し着色パネルはこれを実施例1と同様に試験して評価した。その結果を表2に示す。

【0031】実施例8

実施例7の硫酸鉄水溶液に代えて、硫酸クロム水溶液を使用したほかは、実施例7と同様にして叩き出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表2に示す。

【0032】実施例9

50 実施例7の硫酸鉄水溶液に代えて、硫酸マンガン水溶液

7

を使用したほかは、実施例 7 と同様にして叩き出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表 2 に示す。

【0033】実施例 10

実施例 7 の硫酸鉄水溶液を吹き付けた後、温度 60℃、相対湿度 80% の条件で 4 時間蒸気養生を行ったほかは、実施例 7 と同様にして叩き出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表 2 に示す。

【0034】実施例 11

実施例 7 と同様に製作した叩き出しパネルに、セメントスラッジ水を 1 m² 当たり 100 g 吹き付けてアルカリ 10 処理を行い、次いで濃度が 20 重量% の硫酸鉄水溶液を 1 m² 当たり 100 g 吹き付けて着色処理し、その後、温度 60℃、相対湿度 80% の条件下で 4 時間蒸気養生 *

8

＊を行ったほかは、実施例 7 と同様にして叩き出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表 2 に示す。

【0035】実施例 12

実施例 11 のセメントスラッジ水の代わりに、濃度 3% の過酸化水素水を使用したほかは、実施例 7 と同様にして叩き出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表 2 に示す。

【0036】比較例 2

実施例 7 の硫酸鉄水溶液の代わりに、ウレタン樹脂塗料を使用したほかは、実施例 7 と同様にして叩き出し着色パネルを製作し、評価した。その結果を表 2 に示す。

【0037】

【表 1】

(重量部)

| 配 合 | 御影石 | 珪 砂 | セメント | 水 |
|-----|---------|-------|-------|-------|
| | 1 2 0 0 | 3 0 0 | 4 0 0 | 2 0 0 |

(使用材料)

セメント : 普通ポルトランドセメント

御影石 : 粒度 20 - 30 mm

【0038】

【表 2】

| 実施例 比較例 | 白華の発生 有無 | 発色効果 | 褪色の有無 | 外観検査 | 備 考 |
|------------|-------------|------|-------|------|------|
| 実施例 1 | 無 | ○ | 無 | 良 | 洗い出し |
| 実施例 2 | 無 | ○ | 無 | 良 | 同上 |
| 実施例 3 | 無 | ○ | 無 | 良 | 同上 |
| 実施例 4 | 無 | ◎ | 無 | 良 | 同上 |
| 実施例 5 | 無 | ◎ | 無 | 良 | 同上 |
| 実施例 6 | 無 | ◎ | 無 | 良 | 同上 |
| 比較例 1 | 有 | — | 有 | 剝離 | 同上 |
| 実施例 7 | 無 | ○ | 無 | 良 | 叩き出し |
| 実施例 8 | 無 | ○ | 無 | 良 | 同上 |
| 実施例 9 | 無 | ○ | 無 | 良 | 同上 |
| 実施例 10 | 無 | ◎ | 無 | 良 | 同上 |
| 実施例 11 | 無 | ◎ | 無 | 良 | 同上 |
| 実施例 12 | 無 | ◎ | 無 | 良 | 同上 |
| 比較例 2 | 有 | — | 有 | 剝離 | 同上 |

フロントページの続き

(72)発明者 大和 功一郎
 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
 興産株式会社宇部本社内

(72)発明者 中嶋 義則
 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 宇部
 興産株式会社宇部本社内